

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08290908 A**

(43) Date of publication of application: **05.11.96**

(51) Int. Cl.

**C01B 31/02**

(21) Application number: **07097391**

(22) Date of filing: **17.03.95**

(71) Applicant: **TOYO TANSO KK TAJI KAZUYUKI**

(72) Inventor:  
**TAJI KAZUYUKI**  
**MATSUOKA ISAO**  
**NOZAWA MIKI**  
**SOGABE TOSHIAKI**  
**UKITA SHIGEYUKI**

(54) **IMMOBILIZATION OF INSOLUBLE SOOT  
COMPONENT IN LIQUID WITH CARBON  
CLUSTER DISSOLVED THEREIN**

(57) Abstract:

PURPOSE: To easily immobilize in a short time without the need of using e.g. a Soxhlet extractor insoluble soot component from a liquid with carbon cluster dissolved therein.

CONSTITUTION: Carbon cluster-containing soot is put into a solvent for the carbon cluster such as an organic solvent to effect dissolution of the carbon cluster and the soot component insoluble to the solvent is allowed to adhere to inorganic solid particles such as silica powder or alumina powder.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-290908

(43) 公開日 平成8年(1996)11月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 1 B 31/02

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

F I

C 0 1 B 31/02

技術表示箇所

1 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-97391

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000222842

東洋炭素株式会社

大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号

(71) 出願人 595065138

田路 和幸

宮城県仙台市青葉区川内(番地なし) 川

内住宅第1地区12-102

(72) 発明者 田路 和幸

宮城県仙台市青葉区川内(番地なし) 川

内住宅第1地区12-102

(72) 発明者 松岡 功

宮城県仙台市太白区郡山1-19-1-710

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素クラスターを溶解させた液体中における不溶す成分の固定化方法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、炭素クラスターを溶解させた液体から不溶す成分をソックスレー抽出器などを用いなくて、短時間でしかも簡単に固定化できる経済的な方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明は、炭素クラスターを含有するすすを、有機溶媒などの炭素クラスター用溶媒に収容して該炭素クラスターを溶解し、前記溶媒に不溶のすす成分を、石英粉末、アルミナなどの無機固体粒子に付着させることを特徴とする、炭素クラスターを溶解させた液体中における不溶す成分の固定化方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素クラスターを含有するすすを炭素クラスター用溶媒に収容して該炭素クラスターを溶解し、前記溶媒に不溶のすす成分を無機固体粒子に付着させることを特徴とする、炭素クラスターを溶解させた液体中における不溶すす成分の固定化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭素クラスターを溶解させた液体中における不溶すす成分の固定化方法に係り、詳述すれば、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 等のフラーレン類に代表される炭素クラスターを含有しているすすを炭素クラスター用溶媒に収容して炭素クラスターを溶解し、この液体中に存在している不溶のすす成分を、効率良く短時間で簡単に固定化できる方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】  $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{84}$ 等のフラーレン類、その中に金属原子や金属クラスターが入った金属内包フラーレン類及び炭素クラスターを構成する炭素原子が異種原子に置換されたヘテロフラーレン類に代表される各種の炭素クラスターは、化学的、物理的な観点から、半導体材料、導電材料、磁性材料、非線形光学材料等に利用できる次世代の材料として期待されている。

【0003】 このような炭素クラスターの製造方法としては、炭素質材料から成る電極を原料としてこの電極間にアーク放電によって原料を蒸発させる方法（アーク放電方式）、炭素質原料に高電流を流して原料を蒸発させる方法（抵抗加熱方式）、レーザー照射によって炭素質原料を蒸発させる方法（レーザー蒸発方式）などが広く利用されている。このような炭素クラスターの製造方法では、所望の炭素クラスターだけを製造することはできないので、炭素クラスターを含有するすす（原料すす）を製造した後、炭素クラスターとすす等の不純物成分とを分離しなければならない。この際、原料すす中の炭素クラスター含有量はわずかなので、多量の炭素クラスターを得るためには、多量の原料すすを製造した後、すす等の不純物成分と分離する必要がある。

【0004】 分離する方法として、炭素クラスターはベンゼン、トルエン、二硫化炭素等の有機溶媒に溶解し、すす等の不純物成分は溶解しないという性質を利用して、このような有機溶媒を抽出溶媒とし、溶媒に不溶であるすす等の不純物成分（不溶すす成分）をろ過により分離していた。例えば、ソックスレー抽出器を用いて、有機溶媒を還流させ、ろ紙中の原料すすから炭素クラスターを抽出していた。また、別な分離方法として、ビーカー等の容器に原料すすと有機溶媒を入れ、必要に応じて煮沸するなどして炭素クラスターを有機溶媒へ溶出させて、ろ過することにより、原料すすから炭素クラスターを抽出していた。次いで、得られた炭素クラスター抽出液を蒸発乾燥させて炭素クラスターを得ていた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような方法で原料すすから炭素クラスターを抽出分離すると、抽出器の容量に制限があるため、一度に多量の原料すすを処理できなかった。さらに、溶媒に不溶のすす成分は微細なため、抽出を十分に行いたい場合には、通常約一昼夜という非常に長い時間をろ過に費やしたり、すぐにろ紙が目詰まりを起こすため、頻繁にろ紙を交換したりしなければならなかった。

【0006】 このように従来の方法で炭素クラスターと不溶すす成分を分離するには、多大な労力や手間が必要であり、このことは炭素クラスターの物性研究やこれを用いた材料開発を阻害する大きな要因になっていた。このような欠点は、全て、溶媒中に存在する不溶すす成分の大部分は、沈殿しないで浮遊しているために生じるものであり、この不溶すす成分を溶媒中で固定化できれば、炭素クラスターが溶解した溶液（炭素クラスター溶液）を簡単に取り出すことができる。そのため、不溶すす成分を簡単に短時間で大量に固定化できる方法の開発が切望されていた。

【0007】 そこで本発明は、炭素クラスターを溶解させた液体から不溶すす成分を短時間でしかも簡単に固定化できる経済的な方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係る不溶すす成分の固定化方法は、炭素クラスターを含有するすすを炭素クラスター用溶媒に収容して該炭素クラスターを溶解し、前記溶媒に不溶のすす成分を無機固体粒子に付着させることを特徴とする。この方法により、上記目的を達成することができる。

【0009】 原料すすは、例えば、アーク放電方式、抵抗加熱方式、レーザー蒸発方式、プラズマや内燃機関等を利用して炭素原子を含む粉末状又はガス状の原料により発生させる方法などのように、通常行われている炭素クラスターを生成する方法によって得られたものであれば良い。すなわち、すすの中に炭素クラスターが含有していれば、本発明に係る方法に適用することができる。

【0010】 ここで、これらの製造方法で得られる原料すすの中には、炭素クラスター及び不溶すす成分の他に、不純物として例えば製造用原料中に含まれている製造上不可避の固体不純物（例えば、Si、Fe、V、Na、Al、Ni、Pb、Cr、Mg、Ti、S、P、B、Ca、N等）などを含んでいる場合があるが、これらの原料不純物なども溶媒に不溶のすす成分となる。

【0011】 ところで、炭素クラスターには各種のものがあ、 $C_{60}$ 、 $C_{70}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ 等に代表される各種のフラーレン類や $C_{28}$ の他に、これらの炭素クラスターにSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu、U等の3A族、Ti、Zr、Hfの4A族、Ca等

3

の2A族などの元素を内包した金属内包炭素クラスター、及び炭素クラスターを構成する炭素原子がB、N等の異種原子に置換されたヘテロ炭素クラスターを例示できる。本発明はこれらのいわゆる炭素クラスターであれば良く、炭素クラスターの種類に制約を受けるものではない。

【0012】前記した製造方法などで得られる原料すすを、炭素クラスター用溶媒に収容して、炭素クラスターを溶解させる。炭素クラスター用溶媒としては、有機溶媒を例示することができ、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物やこれらのハロゲン化物、シクロヘキサン等の炭化水素化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等のパラフィン系炭化水素化合物、二硫化炭素、ピリジン、キノリン、ピコリンなどの溶媒を挙げることができる。これらの溶媒のうち一種類又は二種類以上を混合するなどして炭素クラスター用溶媒として使用する。原料すすのうち、炭素クラスターはこれらの溶媒に溶出するが、すす等の不純物成分、すなわち不溶す成分は溶出せずに浮遊するため、かくして得られた炭素クラスターを溶解させた液体は、不溶す成分がほぼ均一に分散した懸濁液になる。

【0013】このような懸濁液の製造は公知の方法で良く、例えば原料すすを前記溶媒と共に容器に入れ、炭素クラスターを溶媒に良く溶けるようにするため、かく拌したり、使用する溶媒の沸点程度で煮沸したりすれば製造できる。

【0014】このようにして得られた懸濁液中に存在する不溶す成分を、無機固体粒子に付着させて、固定化する。不溶す成分を付着する物体である無機固体粒子は、通常、石英粉末、アルミナ粉末、ガラスビーズ、ガラスウールに代表される酸化物やケイ酸塩などの無機質の物体や、無機質の被膜を有する物体であり、このような無機固体粒子を1種類又は2種類以上を混合するなどして使用する。無機固体粒子は、各種の大きさのものが使用できるが、特に粒径1~1000 $\mu$ mのものが好ましい。その理由は、粒径1 $\mu$ m未満の無機固体粒子は、不溶す成分を固定化しても懸濁液中で浮遊する時間が長過ぎるため、この固定化した物体の除去、分離又は回収が困難になるからである。また、1000 $\mu$ mを超えると不溶す成分との接触面積が小さくなり過ぎるため、不溶す成分を付着する効率が低下するからである。特に最適な無機固体粒子の粒径は5~100 $\mu$ mである。

【0015】ここで、活性炭は比重が小さ過ぎてしまい、また粉体状の活性炭は飛散し易く、顆粒状等の成形体もハンドリングの際の摩擦で粉塵が発生し易いため、本発明には適していない。さらに、活性炭は吸着ヒステリシスを生ずるため、その回収が困難であり、一度処理に供した活性炭から不純物を除去し、再利用することは非常に困難である。これに対して、本発明のように、不

4

溶す成分が無機固体粒子に付着する現象は可逆現象であり、不溶す成分が付着した無機固体粒子を例えば水中に投入すれば、不溶す成分と無機固体粒子の疎水性の違いにより、不溶す成分は速やかに無機固体粒子から離れて水の上部に移行し、無機固体粒子は水中に沈殿するため、容易に無機固体粒子を回収することができ、再使用も可能になる。

【0016】不溶す成分を付着させるときには、室温乃至溶媒の沸点程度の温度で行うのが通常である。また、懸濁液を作製した後、この中に無機固体粒子を入れて不溶す成分を付着させたり、あるいは、予め原料すすに無機固体粒子を混合しておき、その後、炭素クラスター用溶媒に収容して、炭素クラスターを溶解させると共に不溶す成分を付着させる。

【0017】無機固体粒子に不溶す成分を付着させる際には、両者が接触し易いように、ある程度かく拌しながら付着させた方がよい。しかし、かく拌が強すぎると、付着した不溶す成分がその回りのせん断力により再分散する場合があるため、注意を要する。また、付着させる際には常圧で行うのが通常であるが、加圧下や減圧下で行ってもよい。

【0018】無機固体粒子を添加する量は、懸濁液に存在する不溶す成分の量や無機固体粒子の種類や粒径によって異なり、一意的に決定できないが、通常、懸濁液100質量部に対して1~10質量部を添加する。1質量部未満では十分に不溶す成分を付着させることが困難であり、付着していない不溶す成分が炭素クラスター溶液中に残存する場合がある。一方、10質量部を超えると、不溶す成分を付着させることは十分できるが、固定化した物体の除去、分離又は回収が面倒になる。ただし、本発明は無機固体粒子の添加量に制約はない。

【0019】無機固体粒子を懸濁液に入れると、懸濁液の下方に沈みながら無機固体粒子に不溶す成分が付着し、沈殿する。付着する不溶す成分は、炭素クラスター用溶媒に溶けなかった固体物質、すなわち炭素クラスターにとっては不純物となる固体物質、例えば無定形炭素類いわゆるカーボンブラック類等の固体粒子、製造用原料に不純物として存在する固体粒子又はこれらのコロイド粒子などである。なお、炭素クラスターの一部も無機固体粒子に付着することもあるが、その量は極めてわずかな量なので、炭素クラスター溶液の濃度に大きな損失を与えることはない。

【0020】付着後の無機固体粒子は通常沈殿しているため、懸濁液の下方には付着した物体を主体とする層と、その上方には炭素クラスター溶液の層とに分離する。このように分離に要する時間は、5秒~3分程度であり、この程度の短時間でも十分に不溶す成分を固定化することができる。もちろん、分離に要する時間を長くすれば、より完全に不溶す成分の固定化を行うこと

ができる。

【0021】以上のようにして不溶す成分を固定化した後は、炭素クラスター溶液から成る層をデカンテーション等の公知の万法により取り出せば良い。これとは逆に、分液ろうと等のように構成した容器で懸濁液を作製し、下方に沈降した付着した物体をその容器の下部から取り出し、炭素クラスター溶液のみを残しても良い。また、より完全に炭素クラスター溶液と付着した物体とを分離させるためには、遠心分離器等の常法により分離しても良い。

【0022】また、不溶す成分を無機固体粒子に付着させる別の方法として、無機固体粒子の集合体を固定層として用い、この層に懸濁液を流通・循環させるなどの手段により、懸濁液を無機固体粒子に接触させて不溶す成分を付着させる方法も例示できる。この方法によると、炭素クラスター溶液と不溶す成分が付着した物体との分離は、この固定層を回収すれば良く、簡単に炭素クラスター溶液のみを得ることができる。また、工業的な観点から、汚水等の懸濁液処理分野で通常知られているろ過分離装置を用いて、懸濁液と無機固体粒子とを接

触処理しても構わない。本発明においては、懸濁液に存在する不溶す成分を無機固体粒子に付着させることで、不溶す成分の固定化を行うことに特徴があり、接触方式やその装置等には限定されない。

【0023】分離した炭素クラスター溶液はろ過する必要はなく、そのまま常法に従って、蒸発乾燥すれば炭素クラスターを得ることができる。当然のことながら、一度分離した炭素クラスター溶液を、再度、無機固体粒子と接触させて、より純度の高い炭素クラスター溶液を得ても良い。

【0024】本発明では、不溶す成分が付着した物体を回収して、無機固体粒子と不溶す成分に分離し、無機固体粒子を再使用することもできる。この分離は、媒体を変えることにより容易に行うことができる。通常、この媒体として、取扱いが簡単で安価でもある水を用いる。例えば、不溶す成分が付着した物体に水を加えると、疎水性の違いにより無機固体粒子から不溶す成分が離れて水に分散し、不溶す成分は一般に水よりも比重が小さいので水面付近に集めることができる。一方、無機固体粒子は収容した容器の底部に集まる。このよう

できる媒体により、逆流洗浄、表面洗浄又はこれらを併用するなどして、不溶す成分と無機固体粒子を分離すれば良い。

【0025】本発明に係る方法の固定化機構は、不溶す成分と無機固体粒子との静電的相互作用やファンデルワールス相互作用等による付着により、不溶す成分を固定化することができる。

【0026】なお、特開平5-85711号に記載されているように、汚水等の溶液を精製する物質として良く知られている活性炭は、ろ紙を通過した抽出液中に分散している極めて微細な溶存不純物を対象不純物として、吸着により精製するものであり、その精製機構は、活性炭が有する細孔への毛管凝縮によるものである。そのため、本発明で対象としている不溶す成分（無定形炭素類、いわゆるカーボンブラック類）のような巨大不純物を吸着することはできず、活性炭ではほとんど固定化することができない。

【0027】

【実施例】本発明を実施例によって具体的に示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1

アーク放電により製造した原料すす0.1gを容器に入れ、次いでトルエン100cm<sup>3</sup>を入れてかく拌し、炭素クラスターを溶解させ、懸濁液を作製した。これに、平均粒径20μmの石英粉末3gを入れたところ、不溶す成分は石英粉末に付着しながら共に容器底部に沈殿し、1分後には懸濁液は赤褐色の透明な液に完全に变化した。この容器からデカンテーションにより赤褐色透明液のみを取り出し、トルエンを蒸発させて乾燥したところ、得られた乾燥物はC<sub>60</sub>を主体とした炭素クラスターであることが判明した。

【0029】実施例2

実施例1と同様に懸濁液を作製し、この中に平均粒径10μmのアルミナ粉末を3g入れたところ、不溶す成分はアルミナ粉末に付着しながら共に容器底部に沈殿し、30秒後には懸濁液は赤褐色の透明な液に完全に变化した。この容器からデカンテーションにより赤褐色透明液のみを取り出し、トルエンを蒸発させて乾燥したところ、得られた乾燥物はC<sub>60</sub>を主体とした炭素クラスターであることが分かった。

【0030】参考例1

実施例1において、沈殿した付着物体を取り出し、別の容器に移して水を入れたところ、付着物体からすぐに不溶す成分が離れて水面付近に集まり、これとは反対に、容器底部には石英粉末が残った。この石英粉末を用いて、新たに作成した懸濁液中に入れたところ、実施例1と同様の結果が得られた。この工程を10回繰り返しても実施例1と同様な結果が得られた。このことから、無機固体粒子である石英粉末を再利用しても、不溶す成分の付着性を損なわないことが分かった。

7

## 【0031】参考例2

参考例1と同様に、実施例2においても、付着物体からアルミナ粉末を簡単に分離することができ、10回再使用しても、不溶す成分の付着性を損なわないことが分かった。

## 【0032】

【発明の効果】以上のとおり本発明によれば、炭素クラスターを溶解させた液体中における不溶す成分を、極めて簡単な方法により固定化することができる。したがって、ソックスレー抽出器を用いる必要がなくなり、多 10

8

量にしかも短時間に炭素クラスター溶液を得ることができ、また、一度固定化処理に供した無機固体粒子は、簡単な処理により何度も再利用することができるため、経済的な固定化媒体でもある。さらに、この媒体は固体であるため回収も簡単であり、また炭素クラスター溶液に悪影響を及ぼすこともない。本発明により、炭素クラスターを大量製造できる工業化への道が開発され、炭素クラスターの物性研究やこれを用いた材料開発の分野に果たす寄与は極めて大きい。

## フロントページの続き

(72)発明者 野澤 美樹

宮城県仙台市青葉区川内山屋敷24-5 テ  
ィエラサクセス5-205

(72)発明者 曾我部 敏明

香川県三豊郡大野原町大字中姫2181-2  
東洋炭素株式会社内

(72)発明者 浮田 茂幸

香川県三豊郡大野原町大字中姫2181-2  
東洋炭素株式会社内